

# **Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von Duromeren in Bezug auf deren thermomechanische Kennwerte**

*A. Eggers, G. Ziegmann*

*Clausthaler Zentrum für Materialtechnik*

*amke.eggers@tu-clausthal.de*

---

## **Abstract**

In zahlreichen Anwendungen von faserverstärkten Kunststoffen als Strukturelemente sind diese mit einer konstanten Last beaufschlagt. Beispiele hierfür sind Flanschverbindungselemente, unterirdische Rohrleitungen oder Bauwerke wie Brücken oder Überdachungen. In diesen Fällen ist das viskoelastische Verhalten der Materialien von entscheidender Bedeutung. Das heißt, so lange die Struktur einer konstanten Spannung ausgesetzt ist, wird die Dehnung mit der Zeit zunehmen; das Material kriecht. Der Verlauf der Kriechnachgiebigkeit über der Zeit ist charakteristisch für ein Material. Jedoch ist die Charakterisierung ein Echtzeittest, der mehrere Jahre in Anspruch nehmen kann. Modelle zur Extrapolation oder Superposition von beschleunigten Tests liefern bis jetzt noch nicht die benötigte Genauigkeit. Dementsprechend ist ein besseres Verständnis und damit einhergehende Modellierung des viskoelastischen Verhaltens von Faserverbundkunststoffen notwendig, um der Industrie einen einfachen, beschleunigten Zugang zu den benötigten Kennwerten zu ermöglichen.

Unter der Annahme, dass bei Faserverbundwerkstoffen die Faserkomponente nicht signifikant kriecht, ist die für das Kriechen verantwortliche Komponente für diese Werkstoffklasse die duromere Matrix. Daher wird in dieser Arbeit das viskoelastische Verhalten von Duromeren mithilfe eines Kriechtests in 3-Punkt-Biegung analysiert. Es wurden drei Epoxidharzsysteme mit Aminhärter ausgewählt, die sich in ihrer Glasübergangstemperatur und den mechanischen Eigenschaften unterscheiden. Zahlreiche Kriechversuche mit verschiedenen Belastungszeiten wurden durchgeführt und semiempirische und empirische Modelle, z.B. Kelvin-Voigt-Modell oder Findley-Modell, bezüglich ihrer Abbildungsgenauigkeit und Extrapolationsfähigkeit evaluiert. Aufbauend auf dieser Grundlage wird abschließend die Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von den thermomechanischen Kennwerten im Detail diskutiert und relevante Korrelationen gezogen.

---

# 1 Theoretische Grundlagen

Viskoelastisches Materialverhalten führt dazu, dass die Antwort eines Werkstoffs auf eine konstante Beanspruchung zeitabhängig ist. Im Fall einer konstanten Spannung resultiert dies in einem Kriechvorgang, bei dem die Dehnung über die Zeit  $t$  zunimmt. Aufgrund ihrer molekularen Struktur und dem damit verbundenen relativ großen Anteil an freiem Volumen verhalten sich Kunststoffe bereits als Festkörper stark viskoelastisch, sodass bereits bei Raumtemperatur Kriechen beobachtet werden kann. Wird die zeitabhängige Dehnung auf die aufgegebene Spannung normiert, so wird die Kriechfunktion  $J(t)$ , auch Kriechnachgiebigkeit genannt, erhalten, mit der die Viskoelastizität als Materialeigenschaft dargestellt werden kann [1-3].

Der Verlauf der Kriechfunktion kann mit entsprechenden Modellen beschrieben werden, wenn linear viskoelastisches Verhalten vorliegt. Etabliert hat sich hierbei die semiempirische Modellrheologie, bei der Federn die elastischen und Dämpfer die viskosen Eigenschaften darstellen und das viskoelastische Verhalten des Werkstoffs über entsprechende Reihen- und Parallelschaltungen dieser Elemente erhalten wird. Werden für die Federn Hookesche Körper und für die Dämpfer Newtonsche Flüssigkeiten angenommen, so wird durch Lösen der entstehenden Differentialgleichungen die Kriechfunktion erhalten. Im Fall der Duomere als Festkörper mit festkörperartigem Anfangsverhalten wird die Kriechfunktion über das verallgemeinerte Kelvin-Voigt-Modell (siehe *Tab. 1*), in Reihe geschaltete Parallelschaltungen von Feder und Dämpfer, abgebildet. Für eine hinreichende Beschreibung werden hierbei mindestens sechs Retardationszeiten  $\tau$  empfohlen [3-5].

*Tab. 1: Viskoelastische Modelle*

| Modell   | Name                                      |
|--|---|
| $J(t) = \frac{1}{E_0} + \sum_{j=1}^n \frac{1}{E_j} \left(1 - e^{-t/\tau_j}\right)$ | Verallgemeinertes Kelvin-Voigt-Modell [4] |
| $J(t) = k_1 + k_2 \left(1 - e^{-k_3 t^{k_4}}\right)$                               | Wieser-Modell [6]                         |
| $J(t) = k_1 + k_2 \left(1 - e^{-t/k_3 t^{k_4}}\right)$                             | Sarabi-Modell [7]                         |
| $J(t) = K_1 + K_2 t^n$   | Findley-Modell (Potenzansatz) [8]         |

In den Modellen von Wieser und Sarabi (siehe *Tab.1*) wird den Dämpfern keine Newtonsche Flüssigkeit, sondern ein zeitabhängiges viskoses Verhalten in Form einer

Potenzfunktion zugeordnet. Sie unterscheiden sich in der Integration der Zeit  $t$ . Diesen semiempirischen Modellen, stehen rein phänomenologische Betrachtungen gegenüber. Als besonders geeignet hat sich hier die Potenzfunktion von Findley erwiesen. Bei allen Parametern der Modelle handelt es sich um reine Regressionsparameter, die durch die Anpassung an die gemessene Kriechkurve erhalten werden.

Für die Vorhersage der Kriechneigung über lange Zeiträume gilt es nun zu evaluieren, inwiefern die erläuterten Modelle für eine Extrapolation von Kurzzeitmessungen geeignet sind. Des Weiteren stellt sich die Frage, ob die Kriechneigung eines Duromers auch ohne einen Kriechversuch vorhergesagt werden kann, indem eine Korrelation über bekannte thermomechanische Kennwerte durchgeführt wird.

## 2 Materialien und Methoden

Für die Untersuchungen werden drei Epoxidharzsysteme mit Aminhärter der Firma Huntsman Advanced Materials eingesetzt. Sie unterscheiden sich in der Glasübergangstemperatur  $T_g$  und dem Biegemodul, die in *Tab. 2* aufgeführt sind. Der  $T_g$  wird mit der DMA 2980 in der Dual Cantilever Einspannung ermittelt. Nach einer isothermen Haltezeit von 5 min bei 35 °C wird die Probe bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 10  $\mu\text{m}$  mit 2 K/min aufgeheizt. Die Auswertung findet anhand des Speichermoduls über die Wendepunktmethode statt. Der Biegemodul wird im Dreipunktbiegeversuch bei Raumtemperatur mit einem Auflagerabstand von 50 mm und einer Prüfungsgeschwindigkeit von 1 mm/min an der 100 kN-Universalprüfmaschine der Firma Zwick gemessen und im Dehnungsbereich von 0,0005-0,0025 ausgewertet.

*Tab. 2: Ausgewählte Harzsysteme*

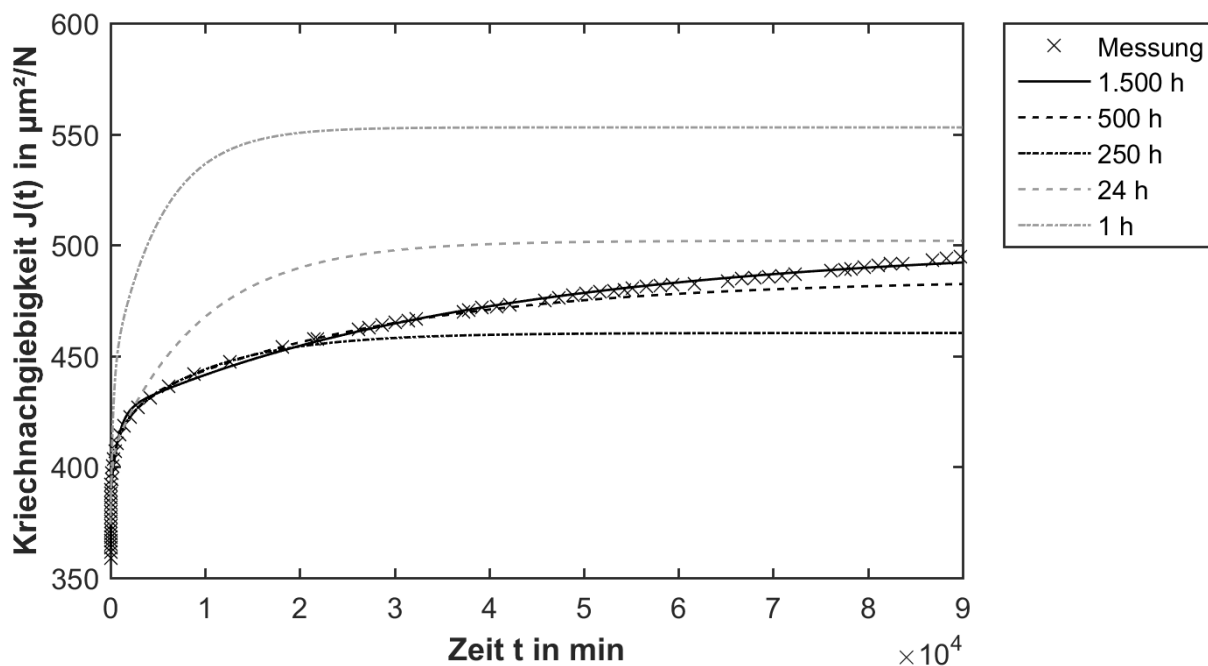
| Harzsystem                     | $T_g$ in °C       | Biegemodul in MPa |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|
| Araldite LY 1568 / Aradur 3489 | $83,25 \pm 0,12$  | $3.045 \pm 125$   |
| Araldite LY 1564 / Aradur 3474 | $118,75 \pm 1,22$ | $3.235 \pm 167$   |
| Araldite LY 556 / XB 3473      | $189,47 \pm 0,68$ | $2.402 \pm 90$    |

Die Probenabmessungen der im Gießverfahren hergestellten Harzproben beträgt für alle Versuche 60x10x3 mm. Der Kriechversuch wird ebenfalls über eine Dreipunktbiegung mit einem Auflagerabstand von 50 mm an der DMA 2980 durchgeführt. Nach der Eingrenzung des linear viskoelastischen Bereichs wird für die Duromere eine konstante Spannung von 5 MPa festgelegt. Die Kriechversuche finden bei 40 °C statt.

### 3 Evaluation der viskoelastischen Modelle

Zur Evaluation der viskoelastischen Modelle werden neben der Abbildungsgenauigkeit und der Parameteranzahl vor allem die Extrapolationsfähigkeit als Bewertungskriterium herangezogen. Um die Extrapolationsfähigkeit zu testen, werden Langzeitmessungen der Harzsysteme über 1.500 h genutzt. Das Modell wird dabei an eine verkürzte Messzeit von 1, 24, 250 und 500 h angepasst und das Ergebnis der anschließenden Extrapolation mit dem Langzeitmesswert nach 1.500 h verglichen. Da zur Verringerung der Datenmenge die Messwerte in logarithmischen Abständen aufgenommen werden, wird für die Regression eine Gewichtung der Messdaten über den Zeitvektor eingeführt, um die geringe Anzahl an Messwerten im hinteren Zeitbereich auszugleichen.

Die extrapolierten Kriechkurven für die verschiedenen Anpassungszeiten sind beispielhaft für das Harzsystem LY 1564 und das Kelvin-Voigt-Modell in *Abb. 1* und das Findley-Modell in *Abb. 2* dargestellt. In *Abb. 1* ist zu erkennen, dass das Kelvin-Voigt-Modell mit 10 Retardationszeiten zwar die Kriechkurve sehr gut abbilden kann, jedoch keine Extrapolation der Kriechnachgiebigkeit erlaubt. Dies zeigt, dass es sich bei den Ansatzfreiwerten lediglich um freie Regressionsparameter handelt, die keine physikalische Bedeutung innehaben, obwohl eine Herleitung über Federn und Dämpfer erfolgt ist [6]. Durch die Annahme einer Newtonschen Flüssigkeit für den Dämpfer, wird die Retardationszeit  $\tau$  im Verhältnis zur Versuchsdauer eine sehr kleine Größe, wodurch der Exponentialterm sehr schnell gegen Null strebt – es entsteht eine Horizontale.



*Abb. 1: Regression und Extrapolation mit dem Kelvin-Voigt-Modell (LY 1564)*

Um diese Schwäche des Modells zu beheben, wird bei den Modellen von Wieser und Sarabi die Newtonsche Flüssigkeit durch ein zeitabhängiges viskoses System in Form einer Potenzfunktion ersetzt. Durch diese Veränderung zeigt vor allem das Sarabi-Modell eine bessere Extrapolationsfähigkeit als das Kelvin-Voigt-Modell, wie in *Tab. 3* zu sehen ist. Sie zeigt die prozentuale Abweichung des Modellwerts vom Langzeitmesswert nach 1.500 h abhängig vom verwendeten Modell und der Anpassungszeit am Beispiel vom Harzsystem LY 1564.

*Tab. 3: Prozentuale Abweichung des Modellwerts vom Messwert bei 1.500 h (LY 1564)*

| <b>Anpassungszeit in h</b> | <b>Kelvin-Voigt</b> | <b>Wieser</b> | <b>Sarabi</b> | <b>Findley</b> |
|----------------------------|---------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1.500                      | 0,26                | 0,70          | 0,23          | 0,22           |
| 500                        | 2,52                | 3,33          | 0,86          | 0,70           |
| 250                        | 6,98                | 4,99          | 2,24          | 1,93           |
| 24                         | 1,42                | 8,71          | 3,82          | 1,49           |
| 1                          | 11,75               | 13,25         | 10,67         | 11,23          |

Die beste Extrapolationsfähigkeit zeigt jedoch das Findley-Modell, das eine reine Potenzfunktion zur Beschreibung verwendet und somit die Anzahl der Parameter auf drei reduziert wird. In *Abb. 2* ist zu erkennen, dass das Findley-Modell die Langzeitkriechkurve nahezu exakt abbildet. Dadurch wird auch bei der Extrapolation des Modells fast zur Gänze die reale Kriechkurve nachgebildet, was in einer sehr geringen Abweichung von 1,49 % bei einer Anpassungszeit von 24 h resultiert. Dieser Wert ist kleiner als die Probenstreuung. Lediglich die Extrapolation mit einer Anpassungszeit von einer Stunde führt zu stärkeren Abweichungen. Der Einfluss von Messschwankungen durch zum Beispiel anfängliche Setzungserscheinungen ist hier noch zu groß. Die Ergebnisse sind auch auf die anderen beiden Harzsysteme übertragbar.

Auf Basis der Evaluation wird das Findley-Modell aufgrund der Kombination einer geringen Parameteranzahl mit einer hohen Abbildungsgenauigkeit und einer sehr guten Extrapolationsfähigkeit als besonders geeignet für die Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens im Kriechversuch angesehen. Der Parameter  $K_1$  beschreibt hierbei den elastischen Verformungsanteil der Probe und entspricht somit der initialen Kriechnachgiebigkeit  $J_0$ . Die Parameter  $K_2$  und  $n$  beschreiben hingegen die anschließende viskoelastische Verformung und somit den Verlauf der Kriechkurve. Dabei gibt  $n$  an, wann der Grenzwert erreicht wird und  $K_2$  ist ein Maß dafür, wieviel das Material bis zum Erzielen des Grenzwerts kriecht.

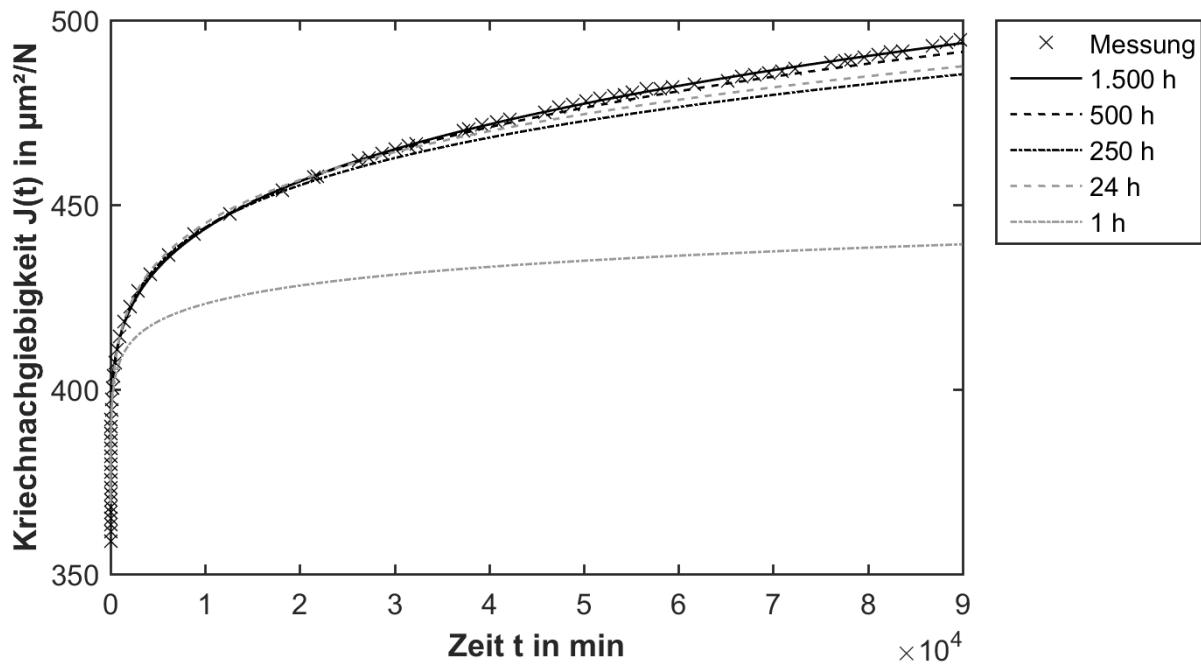


Abb. 2: Regression und Extrapolation mit dem Findley-Modell (LY 1564)

#### 4 Abhängigkeit der Viskoelastizität von thermomechanischen Kennwerten

Der Vergleich der Harzsysteme in Abb. 3 zeigt, dass die Kriechneigung der Duromere sehr unterschiedlich ist. Hierbei differieren die viskoelastischen Eigenschaften nicht nur in der Höhe der initialen Kriechnachgiebigkeit, sondern auch der anschließende Verlauf der Kriechkurve und der entsprechend zu erwartende Grenzwert weichen signifikant voneinander ab. So zeigen die Harzsysteme LY 1564 und LY 556 bei unterschiedlichen Startwerten nahezu den gleichen Kurvenverlauf. Die Kriechnachgiebigkeit von LY 1568 hingegen ist zu Beginn ähnlich niedrig wie LY 1564. Das Material hat aber eine derart starke Kriechneigung, dass nach knapp einer Stunde die Kriechnachgiebigkeit bereits höher als die von LY 556 ist.

Da von der Definition her die Kriechnachgiebigkeit dem inversen Modul entspricht, kann festgestellt werden, dass der Kehrwert des Biegemoduls sehr gut mit der initialen Kriechnachgiebigkeit übereinstimmt [9,10]. Der weitere Verlauf der Kriechkurve kann aber mit diesem Kennwert nicht korreliert werden. Diese Kriechneigung  $\Delta J$  kann auch nicht über die Glasübergangstemperatur erklärt werden. Bei einem  $T_g$ -Unterschied von ca. 70 °C verhalten sich LY 1564 und LY 556 zum Beispiel nahezu gleich. Wird anstatt der Glasübergangstemperatur die gesamte Messung der dynamisch-mechanischen Analyse in Abb. 4 betrachtet, mit der der  $T_g$  bestimmt wird, können interessante Parallelen zu den Kriechkurven gezogen werden [2,11]. Die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls  $E'$ , ein Maß für die Wärmeformbeständigkeit, ist am höchsten, wenn die

Glasübergangstemperatur niedrig ist. Wird der Temperaturbereich unterhalb des jeweiligen  $T_g$  betrachtet, kann eine vereinfacht als linear angenommene Steigung des Speichermoduls in %/K eingeführt werden.

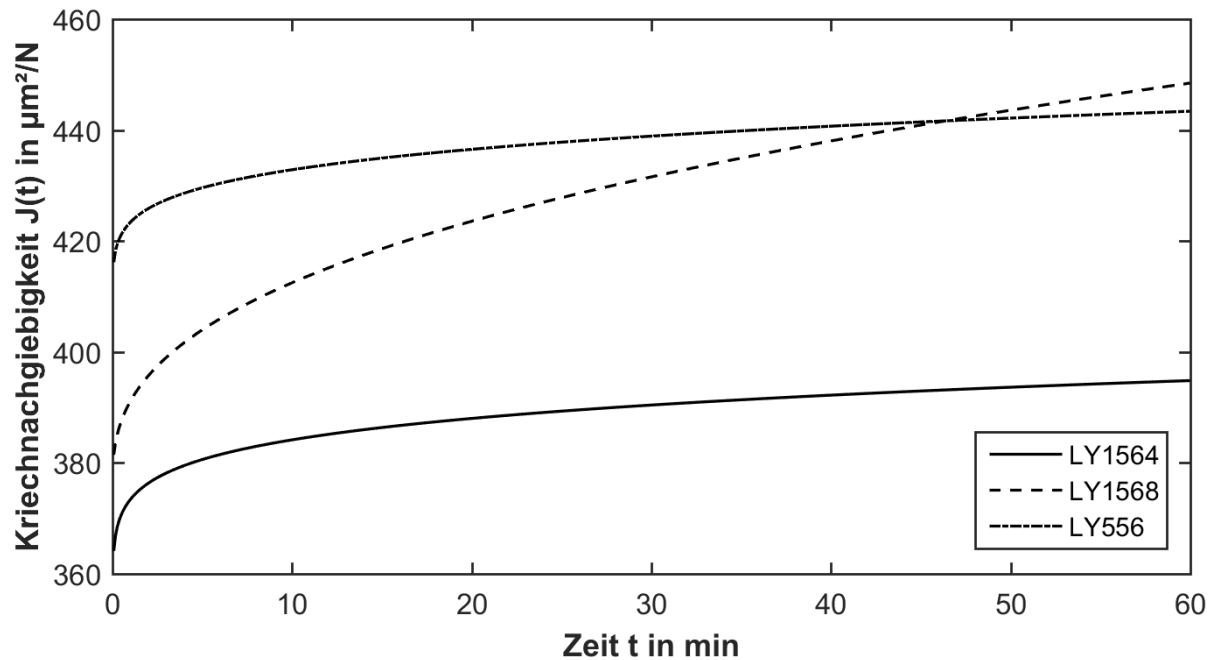


Abb. 3: Vergleich der Kriechkurven der Harzsysteme

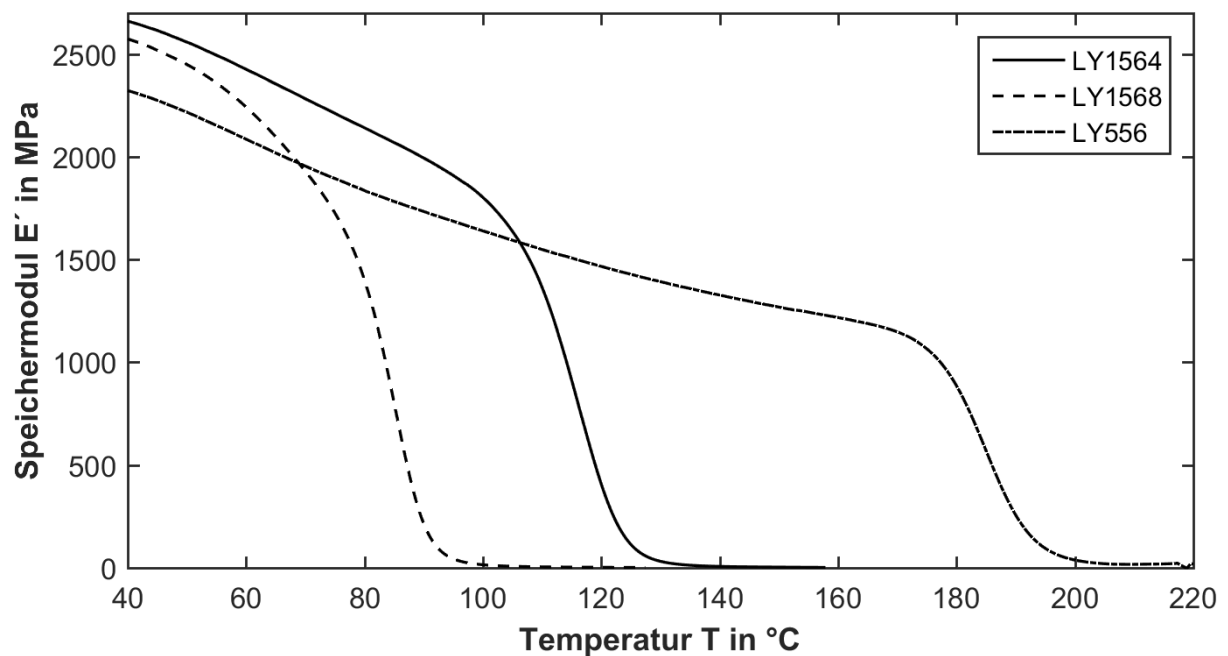


Abb. 4: Vergleich der Speichermodulkurven der Harzsysteme

Werden nun mit diesem Wissen die Kriechkurven und Speichermodulkurven direkt miteinander verglichen, so kann festgestellt werden, dass der Kehrwert des Speichermoduls bei 40 °C ebenfalls sehr gut mit der initialen Kriechnachgiebigkeit  $J_0$  bzw. der Findley-Konstante  $K_1$  übereinstimmt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass ein hoher Speichermodulabfall mit einem steilen Verlauf der Kriechneigung einhergeht, wie besonders am Harzsystem LY 1568 zu sehen ist. Ebenso findet sich der ähnliche Verlauf der Kriechkurven von LY 1564 und LY 556 in einer annähernd gleichen Steigung des temperaturabhängigen Speichermoduls wieder. Auf molekularer Ebene wird die initiale Kriechnachgiebigkeit über die Vernetzungsdichte und die anschließende Kriechneigung über die beweglichen Endgruppen im freien Volumen des Netzwerks bestimmt, die auch für die Wärmeformbeständigkeit verantwortlich sind.

Für eine direkte Konstruktion der Kriechkurve aus einer dynamisch-mechanischen Analyse ist das Problem jedoch mathematisch unbestimmt, da den drei Parametern des Findley-Modells lediglich zwei Kennwerte gegenüberstehen. Aus diesem Grund wird das Findley-Produkt  $K_2 \cdot n$  eingeführt. Die Multiplikation der beiden Konstanten ist ein vergleichbares Maß für die Höhe der Kriechneigung  $\Delta J(\infty)$ . Es geht zwar die Aussage verloren, wie sich die Kriechrate über die Zeit entwickelt, jedoch können die Materialien in der Höhe ihrer Kriechneigung gegenübergestellt werden. Wird das Produkt  $K_2 \cdot n$  über den Speichermodulabfall aufgetragen (siehe Abb. 5), ist eindeutig erkennbar, je höher der Speichermodulabfall ist, desto höher ist die Kriechneigung des Materials.

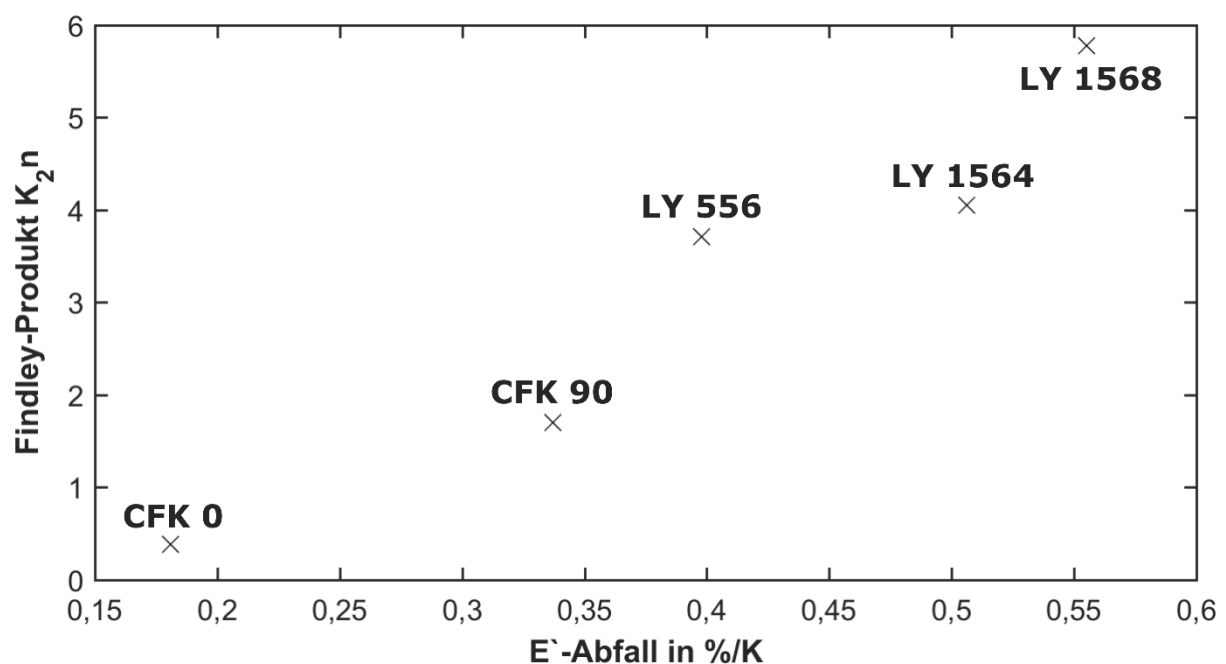


Abb. 5: Findley-Produkt  $K_2 \cdot n$  in Abhängigkeit des  $E'$ -Abfalls



In diesen Zusammenhang ordnen sich auch die getesteten unidirektional kohlenstofffaserverstärkten Faserverbunde in  $0^\circ$  und in  $90^\circ$  ein. Obwohl der Zusammenhang auf den ersten Blick durch eine Gerade abgebildet werden kann, sollten weitere Harzsysteme und Faserverbunde zur Verifizierung und Verallgemeinerung des Ansatzes getestet werden.

## **5 Fazit**

Die Kriechneigung ist eine charakteristische viskoelastische Materialeigenschaft, die sich sowohl im Startwert als auch im weiteren zeitlichen Verlauf werkstoffabhängig stark unterscheiden kann. Es wurde nachgewiesen, dass mithilfe der dynamisch-mechanischen Analyse, einer 1-2stündige Standardmessung für die  $T_g$ -Bestimmung von Kunststoffen, die Kriechneigung der Materialien näherungsweise abgeschätzt werden kann. So kann bei einem anstehenden Materialscreening über diese Abschätzung eine Vorauswahl der vielversprechenden Materialien vorgenommen und somit der Versuchsaufwand für die zeitaufwendigen Kriechversuche stark reduziert werden.

Die Evaluation der viskoelastischen Modelle auf Basis der Modellrheologie und empirischer Potenzansätze führt zum Ergebnis, dass das Findley-Modell als besonders geeignet für die Beschreibung und Extrapolation des viskoelastischen Materialverhaltens im Kriechversuch eingestuft wird. Mit einem relativ kurzen Versuch von nur 24 h kann die Kriechnachgiebigkeit für 1.500 h auf wenige Prozent genau vorhergesagt werden. Eine weitere Extrapolation auf mehrere Jahre erscheint möglich, sollte aber durch weitere Langzeitversuche validiert werden.

Somit kann mit der vorgestellten Methode die Kriechneigung von Duromeren mithilfe ihrer thermomechanischen Kennwerte abgeschätzt und mithilfe von Kurzzeitmessungen für lange Zeiträume vorhergesagt werden.

## **Literatur**

- [1] Lakes, R.: Viscoelastic Solids. Boca Raton: CRC Press, 1999. – ISBN 0849396581
- [2] Shaw, M.; MacKnight, W.: Introduction to Polymer Viscoelasticity. Hoboken: John Wiley & Sons, 2018. – ISBN 9781119181804
- [3] Bailey, J.: Properties and Behavior of Polymers. Hoboken: Wiley, 2011. – ISBN 9780470596708
- [4] Giesekus, H.: Phänomenologische Rheologie - Eine Einführung. Berlin, New York: Springer-Verlag, 1994. – ISBN 9783540575139

- [5] Gross, D.; Hauger, W.; Wriggers, P.: Hydromechanik, Elemente der höheren Mechanik, Numerische Methoden. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. – ISBN 9783540707370
- [6] Wieser, J.: Zum Deformationsverhalten thermoplastischer Kunststoffe unter ein- und mehrachsigen Beanspruchungen. Dissertation, TU Darmstadt, 1999.
- [7] Sarabi, B.: Das Anstrengungsverhalten von Polymerwerkstoffen infolge von ein- und zweiachsigen Kriechens. Dissertation, Universität Kassel, 1984.
- [8] Findley, W.; Lai, J.; Onaran, K.: Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials. Amsterdam: North-Holland, 1976. – ISBN 0444107754
- [9] Retting, W.; Laun, H.: Kunststoff-Physik. München: Hanser Verlag, 1991. – ISBN 3446162356
- [10] Tobolsky, A.: Properties and Structures of Polymers. New York: Wiley, 1960.
- [11] Lin, Y.-H.: Polymer Viscoelasticity - Basics, Molecular Theories and Experiments. New Jersey: World Scientific, 2003. – ISBN 9789812384171

### **Autorenanschrift**

Amke Eggers

Technische Universität Clausthal

Clausthaler Zentrum für Materialtechnik

Leibnizstraße 9

38678 Clausthal-Zellerfeld

Telefon: 05323-723366

Telefax: 05323-723399

E-Mail: [amke.eggers@tu-clausthal.de](mailto:amke.eggers@tu-clausthal.de)